

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Seiichi SUENAGA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METAL PARTICLE-DISPERSED COMPOSITE OXIDES, METAL PARTICLE-DISPERSED COMPOSITE OXIDE-SINTERED BODIES, METHOD OF MANUFACTURING METAL PARTICLE-DISPERSED COMPOSITE OXIDES, AND HYDROCARBON-BASED FUEL REFORMER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

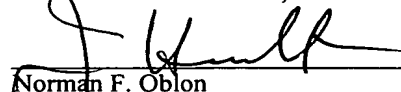
| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan          | 2003-051357               | February 27, 2003     |
| Japan          | 2003-311493               | September 3, 2003     |
| Japan          | 2003-342172               | September 30, 2003    |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton

Registration No. 28,421

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月 2 7 日  
Date of Application:

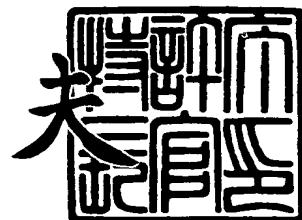
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 5 1 3 5 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 5 1 3 5 7 ]

出      願      人            株 式 会 社 東 芝  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000206141

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明の名称】 金属／酸化物モノリスの製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 末永 誠一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 末綱 倫浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 深澤 孝幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 五戸 康広

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

## 【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【その他】

国などの委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度

新エネルギー・産業技術総合開発機構「シナジーセラミックスの研究開発（革新的部材産業創出プログラム）エネルギー使用合理化技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

|           |     |   |
|-----------|-----|---|
| 【物件名】     | 明細書 | 1 |
| 【物件名】     | 図面  | 1 |
| 【物件名】     | 要約書 | 1 |
| 【プルーフの要否】 | 要   |   |

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属／酸化物モノリスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを含有するグリーンシートを 2 枚、用意する工程、

カーボンと還元性金属酸化物とバインダーとを含有するカーボンスラリーを準備する工程、

一方のグリーンシートの一表面に、前記カーボンスラリーを流路パターン状に塗布して、カーボンスラリー層を形成する工程、

前記カーボンスラリー層が形成されたグリーンシートの上に他方のグリーンシートを積層し、圧着・一体化してグリーン体を作製する工程、

前記グリーン体を脱バインダーする工程、

前記カーボンスラリー層中のカーボンを燃焼させて流路パターンを得る工程、

流路パターンが形成されたグリーン体を焼結して焼結体を得る工程、および

前記焼結体を還元雰囲気下で熱処理して、前記還元性金属酸化物を還元することにより、前記流路パターン状に金属粒子を析出させる工程

を具備することを特徴とする金属／酸化物モノリスの製造方法。

【請求項 2】 還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを含有するグリーンシートを 3 枚、用意する工程、

1 枚のグリーンシートに、流路パターンを打ち抜き形成する工程、

前記流路パターンが形成されたグリーンシートを残りの 2 枚のグリーンシートで挟持し、圧着・一体化してグリーン体を作製する工程、

前記一体化されたグリーン体を所定の大きさに加工して、流路パターンの端部を露出する工程、

前記グリーン体を脱バインダーする工程、

脱バインダー後のグリーン体を焼結して焼結体を得る工程、および

前記焼結体を還元雰囲気下で熱処理して、前記還元性金属酸化物を還元することにより、前記流路パターンに金属粒子を析出させる工程

を具備することを特徴とする金属／酸化物モノリスの製造方法。

【請求項3】 第1および第2の面を有し、難還元性金属酸化物からなるシートを2枚用意する工程、

前記シートの前記第1の面に、流体流通溝をそれぞれ形成する工程、

前記流体流通溝の表面に、還元性金属の層をそれぞれ形成する工程、

前記第1の面同士を接触させて前記2枚のシートを積層し、積層体を得る工程

、  
前記積層体を熱処理して、前記難還元性金属酸化物と還元性金属とを拡散固溶させて拡散固溶層を形成する工程、および

熱処理後の前記積層体を還元雰囲気中で熱処理することにより、前記拡散固溶層中の還元性金属を還元して、前記流体流通溝に還元性金属の粒子を析出させる工程

を具備することを特徴とする金属／酸化物モノリスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス改質、ガス合成、脱硫、もしくは燃焼等において触媒として使われる金属酸化物焼結構造体、いわゆるモノリスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、二酸化炭素のエミッションが少なく、環境負荷も小さな発電技術として、近年大きく注目されてきている。燃料電池においては、メタノールなどの原燃料を改質して水素ガスを富化したガスが、燃料として用いられる。

【0003】

こうした燃料電池の燃料である水素を生成する方法としては、液体炭化水素のガスと水蒸気とを触媒上で反応させる水蒸気改質法が知られている。この方法においては、アルミナ、マグネシア、およびシリカ等からなる酸化物セラミックで製作された焼結体表面に、Cu、Ni、Coなどの微粒子を主活性物質とする触媒を担持した改質触媒構造体が用いられる。この触媒系（触媒および担体）には、低温での活性度が高いこと、長寿命であること、さらには高熱伝導性であるこ

と等の種々の特性が要求される。

#### 【0004】

また、平板上に微細な流路を形成し、その流路上に前述の触媒を担持する、メタノール、エタノール等の液体炭化水素燃料用の小型改質器技術は、マイクロリアクター用途等として近年、特に開発が注目されている。

#### 【0005】

このように、燃料電池の燃料改質プロセスで用いられる触媒においては、触媒を担持する担体上で、触媒となる金属粒子が均一に分散していること、および担体と金属粒子が密着して、触媒稼働中に触媒粒子が脱離しないこと等の特性が必要不可欠である。したがって、触媒担体と触媒粒子との分散および付着状態は、上述した触媒の機能を支配する上で重要な要素となっている。

#### 【0006】

従来の燃料改質触媒は、セラミック焼結体の表面に触媒金属粒子を、共沈法などの湿式法により形成して製造されていた（例えば、特許文献1、非特許文献1参照）。共沈法においては、触媒元素を含有する微粒子を触媒担体の上に沈降させた後に微粒子を還元することによって、触媒担体上に金属微粒子からなる触媒粒子が分散した触媒系が得られる。

#### 【0007】

こうした手法によれば、触媒金属の粒径は細かくすることができるものの、分散状態を制御するのが困難であった。またさらに、沈降した微粒子と担体との界面強度が弱いことから十分な密着性が得られず、加熱環境下での運転中に粒子が凝集成長して触媒効率が低下するという問題があった。

#### 【0008】

また、前述の小型改質器のように微細な流体流通孔の表面に触媒を担持する場合には、流通孔壁面に触媒が不均一に生成して、角部以外の触媒粒子の数密度が低くなるという問題があった。

#### 【0009】

従来の方法によっては、寿命および活性度等の点で十分満足できる性能を有する燃料改質器は、未だ開発されていなかった。このように、従来の触媒担体構造



体製造上の問題が解決されないため、例えば、燃料電池用燃料ガスである水素の水蒸気改質用触媒などにおいても、触媒性能の点で充分満足できるものが得られていなかった。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-252014号公報

【0011】

【非特許文献1】

Don Gervasio et al. "MULTILAYERD CERAMIC REACTOR FOR THE STEAM REFORMING OF METHANOL INTO HYDROGEN ENRICHED GAS": Ceramic Transaction, 2002 vol. 127, 157

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、十分に長い寿命を有し、活性度の高い金属／酸化物モノリスを低コストで製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法は、還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを含有するグリーンシートを2枚、用意する工程、

カーボンと還元性金属酸化物とバインダーとを含有するカーボンスラリーを準備する工程、

一方のグリーンシートの一表面に、前記カーボンスラリーを流路パターン状に塗布して、カーボンスラリー層を形成する工程、

前記カーボンスラリー層が形成されたグリーンシートの上に他方のグリーンシートを積層し、圧着・一体化してグリーン体を作製する工程、

前記グリーン体を脱バインダーする工程、

前記カーボンスラリー層中のカーボンを燃焼させて流路パターンを得る工程、  
流路パターンが形成されたグリーン体を焼結して焼結体を得る工程、および  
前記焼結体を還元雰囲気下で熱処理して、前記還元性金属酸化物を還元することにより、前記流路パターン状に金属粒子を析出させる工程を具備することを特徴とする。

#### 【0014】

本発明の他の態様にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法は、還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを含有するグリーンシートを3枚、用意する工程、

1枚のグリーンシートに、流路パターンを打ち抜き形成する工程、

前記流路パターンが形成されたグリーンシートを残りの2枚のグリーンシートで挟持し、圧着・一体化してグリーン体を作製する工程、

前記一体化されたグリーン体を所定の大きさに加工して、流路パターンの端部を露出する工程、

前記グリーン体を脱バインダーする工程、

脱バインダー後のグリーン体を焼結して焼結体を得る工程、および

前記焼結体を還元雰囲気下で熱処理して、前記還元性金属酸化物を還元することにより、前記流路パターンに金属粒子を析出させる工程を具備することを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の他の態様にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法は、第1および第2の面を有し、難還元性金属酸化物からなるシートを2枚用意する工程、

前記シートの前記第1の面に、流体流通溝をそれぞれ形成する工程、

前記流体流通溝の表面に、還元性金属の層をそれぞれ形成する工程、

前記第1の面同士を接触させて前記2枚のシートを積層し、積層体を得る工程、

前記積層体を熱処理して、前記難還元性金属酸化物と還元性金属とを拡散固溶させて拡散固溶層を形成する工程、および

熱処理後の前記積層体を還元雰囲気中で熱処理することにより、前記拡散固溶

層中の還元性金属を還元して、前記流体流通溝に還元性金属の粒子を析出させる工程

を具備することを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を具体的に説明する。

#### 【0017】

図1は、本発明の一実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を示す工程断面図である。

#### 【0018】

まず、図1(a)に示すようなグリーンシートを2枚準備する。グリーンシートは、還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを用いて、以下のように作製することができる。

#### 【0019】

還元性金属酸化物とは、室温～1500℃の水素雰囲気下で、金属へ還元され得る金属酸化物をさす。具体的には、Cu、Co、Fe、Ni、Mn、Zn、Sn、Cd、Pd、Ag、Ru、Rh、Mo、W、およびIn等の酸化物が挙げられる。特に、Cu、Co、Fe、Ni、Mn、Zn、SnおよびCdの酸化物は、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2=10^{-4}$ 以下の水素分圧の下、600℃以下で金属に還元される。ガス改質やガス合成等のための触媒として用いる場合には、触媒効率が高いことから、ニッケル酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物、および銅酸化物が好ましく、ニッケル酸化物が最も好ましい。

#### 【0020】

上述したような還元性金属酸化物は、単独でも2種以上を併用して用いてもよい。還元性酸化物を2種類以上併用することによって、特に触媒として用いる場合には、還元後の触媒機能性を高められるので好ましい。この場合、還元性金属酸化物の1種として、母相の酸化物より融点が高いものを用いることが望まれる。この添加還元性金属酸化物が焼結助剤として作用することにより焼結性が促進さ

れ、高強度な骨格を形成させることができる。焼結助剤として作用し得る還元性金属酸化物としては、酸化銅および酸化銀等を挙げることができる。

#### 【0021】

特に酸化銅は、焼結性の向上に加えて、還元析出する金属粒子の粒径微細化の効果もある。この効果は、0.1モル%以上5モル%以下の範囲の量で酸化銅が含有された場合に特に発揮される。酸化銅の含有量は、より好ましくは0.1モル%以上1%モル以下であり、最も好ましくは0.1モル%以上0.5モル%以下である。

#### 【0022】

一方の難還元性金属酸化物とは、室温～1500℃の水素雰囲気下で、金属へ還元されない金属酸化物をさす。具体的には、Al、Mg、Si、Zr、Ti、Hf、Ce等の酸化物が挙げられる。難還元性金属酸化物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。こうした難還元性金属酸化物のなかでも、マグネシウム酸化物、ジルコニウム酸化物、およびセリウム酸化物が安定な固溶体を形成する点で好ましく、マグネシウム酸化物が最も好ましい。

#### 【0023】

上述したような還元性金属酸化物および難還元性金属酸化物は、いずれも平均粒径0.05 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下の粉末を用いることが好ましい。平均粒径が10 $\mu$ mを越えると均一な混合粉末が得られ難く、焼結体中の還元性金属酸化物と非還元性金属酸化物が不均一系になりやすい。一方、平均粒径が0.05 $\mu$ m未満の場合には、取り扱いが困難になって生産性が低下するおそれがある。

#### 【0024】

有機物バインダーは特に限定されず、一般のセラミック成形体の押し出し成形において採用されているものを適宜選択して用いることができる。具体的には、PVA（ポリビニルアルコール）、エチルセルロース等が挙げられる。

#### 【0025】

グリーンシートの作製に当たっては、まず還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物とを、例えば遊星ボールミルにより均一に混合して混合粉末を得る。混合粉末における難還元性金属酸化物の含有量は、60モル%以上であることが好まし

い。これによって、焼結・水素還元後の焼結体強度を維持し、より高温環境下での使用が可能となる。難還元性金属酸化物の含有量は、70モル%以上がより好ましく、80モル%以上が最も好ましい。得られた混合粉末には、前述の有機物バインダーを5wt%以上20wt%以下の量で加える。

#### 【0026】

必要に応じて、可塑剤、分散剤、有機溶媒等を添加してもよい。可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、およびブチルベンジルフタレート等が挙げられ、分散剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、および弱カチオン性界面活性剤等が挙げられる。また、有機溶媒としては、例えば、アセトン、イソプロピルアルコール等を用いることができる。

#### 【0027】

こうした成分を加えて混練することにより、グリーンシート原料が得られる。これを、真空ポンプ等により脱泡し、例えばドクターブレード装置を用いて、所定の寸法のキャストイングシート化する。シートの寸法は、積層機寸法等に応じて適宜選択すればよく、例えば、縦5～100cm×横5～100cm×厚み0.03～1mm程度とすることができる。

#### 【0028】

キャストイングシートを、乾燥機等を用いて40～120℃程度で乾燥することによって、図1（a）に示すようなグリーンシート10aが得られる。

#### 【0029】

本実施形態の製造方法においては、こうしたグリーンシートを焼結後に所望の大きさとなるような寸法で2枚、用意しておく。

#### 【0030】

グリーンシート的一方には、図1（b）に示すようにカーボンスラリー層11を形成する。

#### 【0031】

用いるカーボンスラリーは、カーボンと還元性金属酸化物とバインダーとを、有機溶剤等に分散させて調製することができる。カーボンとしては、例えば、粒

子状、あるいは繊維状カーボンを用いることができる。還元性金属酸化物としては、上述したようなものを用いることができる。また、バインダーとしては、ポリビニルブチラール（PVB）等を用いることができる。この際、カーボンの含有量は30～70wt%程度、還元性金属酸化物の含有量は30～70wt%程度、バインダーの含有量は30～70wt%程度とすることができる。

#### 【0032】

必要に応じて、有機溶剤（アセトン、テレピン油）といった成分を添加して、カーボンスラリーを調製してもよい。ただし、粘度を保つために、こうした成分の含有量は、30wt%以下にとどめることが望まれる。

#### 【0033】

得られたカーボンスラリーを、前述のグリーンシート的一方の表面に塗布し、乾燥機等を用いて40～120℃程度で乾燥させて、所定の流路パターン状にカーボンスラリー層を形成する。

#### 【0034】

カーボンスラリー層が形成されたグリーンシート10a上には、図1（c）に示すように他方のグリーンシート10bを積層し、圧着・一体化してグリーン体12を作製する。圧着・一体化は、例えば、ヒーターを内蔵したプレス機により行なうことができる。

#### 【0035】

グリーン体12は、脱脂炉内に収容して、1～5℃/分で200～300℃まで昇温して、1～5時間保持した後、再び300～600℃まで昇温する。その後、その温度で1～24時間保持することによって脱脂を行なう。

#### 【0036】

次に、800～1000℃まで1～5℃/分で昇温して、1～5時間保持することにより、カーボンスラリー層中のカーボンを燃焼させて流路を形成する。

#### 【0037】

最後に、1100～1500℃まで1～15℃/分で昇温して、この温度で1～5時間保持して、焼結体を作製する。

#### 【0038】

得られた焼結体は、電気炉内に導入して還元処理を行ない、還元性金属の粒子を流路の表面に析出させて、改質触媒層を形成する。例えば、還元性金属酸化物としてNiOを用い、難還元性金属酸化物としてMgOを用いた場合には、NiOが還元されてNi粒子が流路パターン表面に析出する。こうして、金属粒子を高密度かつ均一に分散させることができる。また、焼結体内部から金属が拡散して析出するため、偏析が少なく良好な分散状態が得られる。すなわち、共沈法やディッピング法等により外部から沈着させて生成する場合と比較して、密着性が優れた金属粒子が得られるので密接かつ安定に担持され、物理的・化学的に界面の構造が安定なものとなる。このため、例えば触媒として用いる場合、金属粒子の凝集や粒成長を抑制して、触媒効率の長寿命化を図ることができる。析出する金属粒子は、Ni、Co、Fe、PdおよびCuから選択される少なくとも1種を主成分として50原子%以上含有することが好ましく、Sn、Ag、Zn等を添加金属として含有することができる。こうした組成となるよう、還元性金属酸化物を選択して、グリーンシートおよびカーボンスラリーを調製しておくことが望まれる。

#### 【0039】

還元条件は特に限定されるものではないが、流路パターンの表面のみが還元されるような条件を選択することが好ましい。

#### 【0040】

例えば、水素炉内の水素分圧を一定にした後に、昇温・還元・冷却を行なうことによって、流路パターンの表面に還元性金属の粒子を析出させることができる。具体的には、まず、Arガス等の不活性ガスで置換した後に、水素ガスでさらに置換する。その後、700～1000℃まで1～15℃/分の速度で昇温し、その温度で10～120分間還元して、流路パターンに還元性金属相を析出させる。あるいは、水素炉内をAr等の不活性ガスでパージした後、還元温度まで昇温して、還元温度に到達した後、水素分圧を徐々に上昇させて還元を行なってもよい。この方法の場合には、還元が焼結体の壁面より徐々に進行するため、焼結体表面のみに金属粒子を析出させることが可能となる。また、2種類以上の還元性金属酸化物を使用している場合にも上述の方法が有効となる。還元反応開始温

度の異なる2種類以上の還元性金属酸化物が用いられた場合でも、こうした金属が析出する時間差を短縮してほぼ同時に金属粒子を析出させ、均一な複合金属粒子を得ることが可能である。

#### 【0041】

特に、メタン、天然ガス、都市ガス用改質触媒として用いる場合には、還元反応開始温度は、800℃以上とすることが好ましい。こうした温度で十分に還元しておくことによって、触媒としての使用中に還元反応が進行することを防ぐことができる。

#### 【0042】

析出する金属粒子の平均粒径は、500nm以下が好ましく、100nmがより好ましく、50nm以下が最も好ましい。また、数密度は、 $1 \times 10^{12}$ 個/m<sup>2</sup>以上 $1 \times 10^{15}$ 個/m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。こうした条件を備えた場合に、触媒として用いる際の粒成長を効果的に抑制することができる。

#### 【0043】

数密度の測定方法は特に制限されるものではないが、例えば、電子顕微鏡で表面写真を撮影した時に、100nm×100nmから1μm×1μmの面積の中の数密度を測定することが好ましい。なお、金属酸化物骨格の表面に直接接した金属粒子のみを、数密度の測定の対象とする。粒子上に存在する粒子は、粒成長につながり、有効な触媒と考えられないからである。

#### 【0044】

金属粒子の間隔は特に制限されるものではないが、粒成長を抑制するために、粒径の1/2倍以上が好ましく、1倍以上がより好ましい。

#### 【0045】

生成する金属粒子の性状は、還元性金属酸化物と非還元性金属酸化物との混合比率、水素還元処理時の水素分圧および水素還元処理時の処理温度によって異なる。還元性金属酸化物の比率が低いほど生成する金属粒子の粒径が小さくなり、数密度が増加する。水素分圧が低いほど、あるいは還元処理温度が低いほど、金属粒子の粒径が小さくなりかつ数密度も大きくなる傾向にある。したがって、反応系に応じて最適な反応条件を選択することによって、上述した範囲の金属粒子



を生成することができる。

【0046】

なお、金属粒子の数密度は、流路の単位孔の体積当たり  $1 \times 10^{15}$  個/ $m^3$  以上  $1 \times 10^{19}$  個/ $m^3$  以下であることが望まれる。

【0047】

また、金属粒子は、単位孔内の壁の角部における金属粒子の量が、壁部平面部の金属粒子量の2倍以内であることが望ましい。これは、触媒の利用率を向上させると同時に凝集・粒成長を抑制するためである。

【0048】

効率のよい触媒を得るためには、壁部各部における金属粒子の量は、以下のよう空間に対する密度で規定されることが望まれる。壁の角部における一定の空間  $X_1$  (cc) 内の触媒量 ( $m_1$  g) を、 $x_1/m_1$  (g/cc) として、壁の中央部の壁面における同一容積の空間  $X_2$  (cc) の触媒量 ( $m_2$  g) を、 $x_2/m_2$  (g/cc) とした場合に、下記数式で表わされる範囲内である。

【0049】

$$(x_1/m_1) / (x_2/m_2) \leq 2$$

以上の工程によって、図1(d)に示すような金属/酸化物モノリス12'が完成する。得られた金属/酸化物モノリス12'は、大気中に取り出さず、Argグローブボックス等に保管することが望まれる。

【0050】

金属/酸化物モノリス12'においては、図2に示すように、流路11'の燃料導入口13から燃料が導入され、燃料導出口14から排出される。

【0051】

図3には、本発明の実施形態にかかる方法により製造された金属/酸化物モノリス12'を用いた燃料改質部材の一例の構成を表わす断面図を示す。図示する燃料改質部材15においては、ステンレス製の容器16の対向する面には、断熱板17を介してアルミナ製の焼結体18が配置される。各アルミナ焼結体18には、燃焼用流体流通溝19が貫通して設けられ、その表面にはPtからなる燃焼触媒層20が形成されている。こうした構造とすることにより、ガス、液体を効

率よく孔内を通過させることができるとともに、焼結体自体を緻密・高強度に維持することが可能である。

#### 【0052】

上述したように作製された金属／酸化物モノリス12'は、2つのアルミナ焼結体18の間に配置される。

#### 【0053】

すでに説明したように、本発明の実施形態にかかる方法により製造された金属／酸化物モノリス12'においては、触媒としての微細な金属粒子が数密度の制御性が高く担持される。このため、セル内、特に角部における金属粒子の不均一性を防ぐことができ、触媒を有効に利用することができる。さらにまた、触媒は、その粒子の大部分が流路の表面に線または面で接触していることから、経時的な粒の凝集や成長を低減して、触媒の経時的な性能劣化を抑制することができる。

#### 【0054】

本発明の実施形態にかかる方法により製造された金属／酸化物モノリスは、メタノール、エタノールの改質触媒、メタン改質触媒、あるいは脱硫触媒として好適に用いることができる。さらには、エタノール、灯油、ガソリン等の高級炭化水素液体の改質、エタン、プロパン等の高級炭化水素ガスの改質にも、適用することができる。

#### 【0055】

図4は、本発明の他の実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を示す斜視図である。

#### 【0056】

本実施形態においても、すでに説明したような還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機バインダーとを含有するグリーンシートが用いられる。ただし、ここでは、所望の寸法よりも大きく作製したものを3枚用意しておく。

#### 【0057】

まず、図4(a)に示すように、グリーンシートの1つ22aに、流路23を打ち抜き形成する。流路23の寸法は、例えば、幅0.1～5mm、総延長10

～200mm、厚さ0.1～5mm程度とすることができる。

#### 【0058】

こうして流路23が打ち抜かれたグリーンシート22aを、図4(b)に示すように残りの2枚のグリーンシート22b、22cで挟持する。これを、前述と同様の手法により圧着・一体化して、図4(c)に示すようなグリーン体24を作製する。

#### 【0059】

グリーン体24は所定の寸法に切断して、図4(d)に示すように流路23の端部を側面に露出させる。その後、脱脂炉に収容して、上述したような条件で脱脂を行なった後、同様の条件で焼結する。最後に、還元処理を行なって、還元性金属の粒子を流路23の表面に析出させることによって、金属/酸化物モノリス24'が完成する。

#### 【0060】

得られた金属/酸化物モノリスは、図3に示したような構成の燃料改質部材として用いることができる。

#### 【0061】

図5は、本発明のさらに他の実施形態にかかる金属/酸化物モノリスの製造方法を表わす工程断面図である。

#### 【0062】

まず、図5(a)に示すように難還元性金属酸化物からなるシート25を作製する。難還元性金属酸化物としては、すでに説明したようなものが用いられ、所定の大きさのシートを2枚作製しておく。

#### 【0063】

難還元性金属酸化物シート的一方の面(第1の面)には、図5(b)に示すように流体流通溝26をそれぞれ形成し、その表面に還元性金属層27を図5(c)に示すように堆積する。流体流通溝26の寸法は、例えば、幅0.1～5mm、総延長10～200mm、厚さ0.1～5mm程度とすることができる。

#### 【0064】

還元性金属層27は、すでに説明したような還元性金属を単独または2種以

上積層して、スパッタリング法等により堆積することができる。例えば、Cu層を膜厚100nmのCu層と、膜厚900nmのNi層とを積層して、還元性金属層27が形成される。

#### 【0065】

次いで、還元性金属層27が形成された面を接触させて2枚のシートを積層し、電気炉内に配置する。その後、例えば1~15℃/分で1100~1500℃まで昇温して、その温度に10~50時間保持する。これによって、難還元性金属酸化物と還元性金属とが拡散固溶し、流体流通溝26表面に拡散固溶層が形成されるとともに、2つのシートは接合される。

#### 【0066】

シートの接合に当たっては、Ti、Zr等を含有する活性金属ろうを用いてもよい。

#### 【0067】

接合後のシートは、すでに説明したような条件で還元処理を施して、還元性金属を還元させて、流体流通溝26表面に金属粒子28を析出させることにより、金属/酸化物モノリス29が完成する。

#### 【0068】

得られた金属/酸化物モノリスは、図3に示したような構成の燃料改質部材として用いることができる。

#### 【0069】

図5に示したような製造方法は、図6に示すように変更することができる。この場合、まず、図6(a)に示すように、難還元性金属酸化物からなるシート30の一方の面(第1の面)には流体流通溝26を形成し、他方の面(第2の面)には燃烧用流体流通溝19を形成しておく。

#### 【0070】

流体流通溝26内には、上述したような手法により還元性金属層27を形成し、燃烧用流体流通溝19には、Pt、Pd等からなる燃烧用触媒層20を形成して、図6(b)に示すような構造を得る。

#### 【0071】

同様の構造体を2つ作製して、還元性金属層27が形成された面を接触させ、上述したような条件の電気炉内に配置して接合する。さらに、還元処理を施して流体流通溝26の表面に還元性金属粒子を析出させることによって、図6(c)に示すような金属/酸化物モノリス31が完成する。

#### 【0072】

こうして得られるモノリス31は、燃烧用触媒層20を有する燃烧用流体流通路19が一体的に形成されているので、断熱板を介して所定の容器内に設置するだけで、燃料改質部材が得られる。しかも、燃烧触媒部の熱が改質触媒部へ効率良く伝わる点で有利である。

#### 【0073】

以上説明したように、本発明の実施形態にかかる方法によれば、還元性金属をからなる粒子を流路の表面に析出させることによって、触媒層が形成されるので、十分に長い寿命を有し活性度の高い金属/酸化物モノリスを低コストで製造することが可能となる。

#### 【0074】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0075】

##### (実施例1)

還元性金属酸化物として、NiO粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ )およびCuO粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ )を用意し、難還元性金属酸化物としてはMgO粉末(平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ )を用意した。これらの粉末を、モル比でNiO:CuO:MgO=1:0.1:2となるように秤量し、遊星ボールミルを使って均一に混合した。混合後は、アクリル樹脂バインダー5wt%、可塑剤のDOP、分散剤、アセトン、イソプロピルアルコールを加えて混練してスラリー化し、グリーンシート原料を得た。

#### 【0076】

これを、脱泡した後、ドクターブレード装置を用いて、幅縦30cm、横20cm、厚み5mmにキャストし、60℃で乾燥してグリーンシートを形成した。

得られたグリーンシートは、3 cm×6 cmに打ち抜き切断して2枚準備した。

#### 【0077】

一方、前述のスラリー中に、カーボンとしての粒子状カーボンであるケッチェンブラックを30wt%を混合してカーボンスラリーを調製した。

#### 【0078】

このカーボンスラリーを、一方のグリーンシートの表面に図1(b)に示したように、幅2mm、総延長180mmの流路形状に沿って、厚さ2mmのパターン状に塗布し、100℃で乾燥させることにより、カーボンスラリー層11を形成した。

#### 【0079】

もう一枚のグリーンシートを、カーボンスラリー層11上に積層圧着して、グリーン体を形成した。

#### 【0080】

グリーン体は、脱脂炉内に導入して、1℃/分で250℃まで昇温して2時間保持した後、再び1℃/分で500℃まで昇温して600℃で1時間保持し、脱脂を完了させた。その後、800℃まで1℃/分で昇温して、1時間保持することによりカーボンを燃焼させて、流路を形成した。さらに、1300℃まで1℃/分で昇温して1300℃で5時間保持し、焼結体を作製した。

#### 【0081】

得られた焼結体を電気炉内に導入し、アルゴンガスで置換した後に、毎分100mlの水素ガスでさらに置換して、800℃まで10℃/分の速度で昇温した。800℃で5分間還元して、水素雰囲気中で還元処理を行ない、流路に沿ってNi-Cu相を析出させて、金属/酸化物モノリスを得た。還元後は、焼結体を大気に取り出さず、Arグローブボックス中で保管した。

#### 【0082】

一方、アルミナからなる焼結体（縦4cm、横7cm、厚み3mm）を2つ用意し、それぞれに燃焼用流体流通路を加工した。流体流通路は、幅5mmのものをストレートに3本、総延長210mmの寸法とした。燃焼用流体流通炉の内壁には、Pt燃焼触媒層を含浸法により形成した。

## 【0083】

こうしたアルミナ焼結体と前述の金属／酸化物モノリスと、Arグローブボックス中でステンレス製容器内に配置して、図2に示したような燃料改質部材を作製した。

## 【0084】

流路の上流側に気化器を接続し、下流側のアウトガスにはガスクロマトグラフを接続して測定系を作製した。測定系は、改質触媒層側と、燃焼触媒側とが完全に独立してガスを流せるように構成した。

## 【0085】

装置をセッティング後は、外部加熱により気化器を120℃に加熱して、送液ポンプにより、メタノール：水＝1：2の混合液を送り込んだ。送液量は、メタノール気化量で30cc/minとなるようにした。

## 【0086】

また、燃焼触媒部にも、メタノールと水の1：1の混合液を注入して、同時に空気を送気し、触媒燃焼により300℃に昇温させた。この状態で3時間連続して改質実験を行ない、3時間後の転化率をGCにより測定したところ、メタノールの95%が転化された。

## 【0087】

一方、金属／酸化物モノリスの流路表面の単位面積における金属粒子をFE-SEMにより観察した。具体的には、50000倍の倍率で、一辺が200nmの正方形の視野内における粒子数を数えることにより、10視野について観察を行なった。流路表面には、平均直径50nmの微粒子が約 $2 \times 10^{12}$ 個/m<sup>2</sup>の密度で存在していた。こうした金属粒子は、その視野内で100%が隔壁に対して接触していた。

## 【0088】

さらに、同一試料について流路の角部を観察したところ、角部から1μm以内の範囲での不均一性は見られず、角部から壁面中央部すべての範囲で、金属粒子の析出形態は一樣であった。

## 【0089】

## (比較例1)

実施例1と同様の形状のアルミナ製焼結体を作製し、硝酸ニッケルと硝酸銅中に浸漬した後、焼結体を引き上げて、炭酸アンモニウム中に浸漬した。次いで、焼結体を引き上げて、110℃の乾燥機内で乾燥した後、水素中で300℃に加熱して還元処理を施すことにより、Ni-Cu触媒層を作成した。

## 【0090】

還元後、大気に取り出さずに同様の手法により、燃焼触媒部分と容器を共通にして、燃料改質部材を作製した。

## 【0091】

実施例1と同様に3時間の改質実験を行なったところ、経時的にメタノール転化率が低下して、3時間後には90%を下回っていた。

## 【0092】

また、測定後の触媒は凝集が激しく、角部から0.5  $\mu$ m以内の体積当りの数密度が壁中央部の3倍以上であった。また、後流側に流出した金属粒子も多数確認された。

## 【0093】

## (実施例2)

難還元性金属酸化物としてのMgOと、還元性金属酸化物としてのCuOとを、MgO:CuO=9:1(mol比)で用いた以外は前述の実施例1と同様に金属/酸化物モノリスを製造した。

## 【0094】

装置をセッティング後は、外部加熱により気化器を120℃に加熱して、送液ポンプにより、メタノール:水=1:2の混合液を送り込んだ。送液量は、メタノール気化量で30cc/minとなるようにした。

## 【0095】

また、燃焼触媒部にも、メタノールと水の1:1の混合液を注入して、同時に空気を送気して、触媒燃焼により200℃に昇温させた。この状態で3時間連続して改質実験を行ない、3時間後の転化率をGCにより測定したところ、メタノールの90%が転化された。



## 【0096】

一方、金属／酸化物モノリスの流路表面の単位面積における金属粒子をF E - S E Mにより観察した。具体的には、50000倍の倍率で、一辺が200 nmの正方形の視野内における粒子数を数えることにより、10視野について観察を行なった。流路表面には、平均直径80 nmの微粒子が約 $4 \times 10^{12}$ 個/m<sup>2</sup>の密度で存在していた。

## 【0097】

## (実施例3)

難還元性金属酸化物としてのMgOからなる縦3 cm、横6 cm、厚さ5 mmの平板状の焼結体を準備し、この表面に幅2 mm、付加さ1 mm、長さ50 cmの流路を形成した。流路の全面には、100 nmのCu層と900 nmのNi層とを、マグネトロンスパッタリング装置を用いて順次堆積して、還元性金属層を形成した。こうした構造体を2つ、作製した。

## 【0098】

還元性金属層が形成された面同士を併せて2つの焼結体を接触させ、大気中の電気炉内に配置した。電気炉を1℃/分の速度で昇温して、還元性金属を酸化・拡散させながら、1300℃まで昇温した。昇温後は、1300℃で3時間保持して炉冷した。

## 【0099】

熱処理後、焼結体を炉から取り出したところ、二枚の平板は接合されていた。

## 【0100】

接合された焼結体を電気炉内に導入し、アルゴンガスで置換した後に、毎分100 mlの水素ガスでさらに置換して、900℃まで10℃/分の速度で昇温した。これを、900℃で10分間還元して、流路内に水素が流れるようにして水素雰囲気中で還元処理を行なって、Ni-Cu相を析出させて、金属／酸化物モノリスを作製した。還元後は、焼結体を大気に取り出さず、Arグローブボックス中で保管した。

## 【0101】

得られた金属／酸化物モノリスを用いて、前述の実施例1と同様の手法により

燃料改質部材を作製し、同様の条件で3時間連続して改質実験を行なった。3時間後の転化率をGCにより測定したところ、メタノールの95%が転化された。

#### 【0102】

一方、金属/酸化物モノリスの流路表面の単位面積における金属粒子をFE-SEMにより観察した。具体的には、50000倍の倍率で、一辺が200nmの正方形の視野内における粒子数を数えることにより、10視野について観察を行なった。流路表面には、平均直径40nmの微粒子が約 $1 \times 10^{13}$ 個/m<sup>2</sup>の密度で存在していた。また、この金属粒子は、その視野内で100%が隔壁に対して接触していた。

#### 【0103】

さらに、同一試料について流路の角部を観察したところ、角部から1μm以内の範囲での不均一性は見られず、角部から壁面中央部すべての範囲で、金属粒子の析出形態は同様であった。

#### 【0104】

実施例および比較例の金属/酸化物モノリスの流路に析出した金属粒子の種類、平均粒径、およびメタノール転化率を、下記表1にまとめる。

#### 【0105】

【表1】

表 1

|      | 金属粒子  | 粒子径<br>(nm) |      | 反応後のメタノール転化率<br>(%) |      |
|------|-------|-------------|------|---------------------|------|
|      |       | 反応前         | 反応後  | 10分後                | 3時間後 |
| 実施例1 | Ni-Cu | 50nm        | 50nm | 95                  | 94   |
| 実施例2 | Cu    | 30nm        | 35nm | 90                  | 89   |
| 実施例3 | Ni-Cu | 40nm        | 40nm | 90                  | 90   |
| 比較例1 | Ni-Cu | 10nm        | 50nm | 90                  | 80   |

#### 【0106】

表1に示されるように、実施例1乃至3の金属/酸化物モノリスにおいては、充分な大きさの金属粒子が析出しており、3時間の反応後にも90%以上のメタノール転化率が得られる。

## 【0107】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、十分に長い寿命を有し、活性度の高い金属／酸化物モノリスを低コストで製造する方法が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を表わす工程断面図。

【図2】 本発明の一実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの平面図。

【図3】 本発明の一実施形態にかかる金属／酸化物モノリスを用いた燃料改質部材の構成を表わす断面図。

【図4】 本発明の他の実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を表わす工程断面図。

【図5】 本発明の他の実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を表わす工程断面図。

【図6】 本発明の他の実施形態にかかる金属／酸化物モノリスの製造方法を表わす工程断面図。

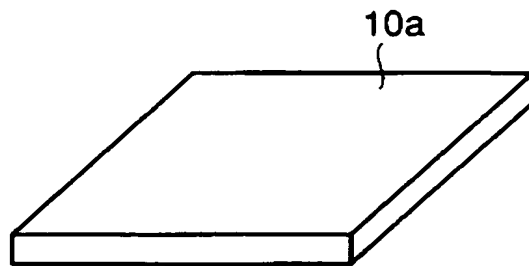
## 【符号の説明】

10a…グリーンシート, 10a…グリーンシート, 11…カーボンスラリー層  
11'…流路, 12…グリーン体, 12'…金属／酸化物モノリス, 13…燃料  
導入口, 14…燃料導出口, 15…燃料改質部材, 16…容器, 17…断熱板,  
18…アルミナ製焼結体, 19…燃焼用流体流通溝, 20…燃焼触媒層, 22…  
グリーンシート, 23…流路, 24…グリーン体, 24'…金属／酸化物モノリ  
ス, 25…難還元性金属酸化物シート, 26…流体流通溝, 27…還元性金属層  
, 28…金属粒子, 29…金属／酸化物モノリス, 30…アルミナ焼結体, 31  
…金属／酸化物モノリス。

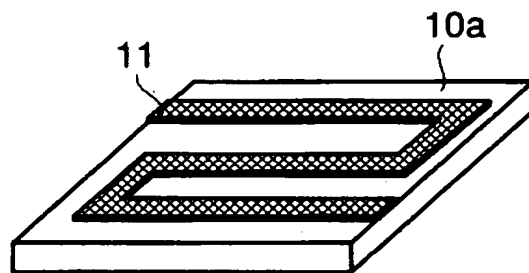
【書類名】

図面

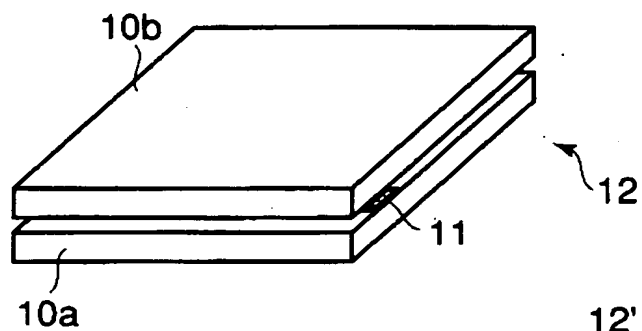
【図 1】



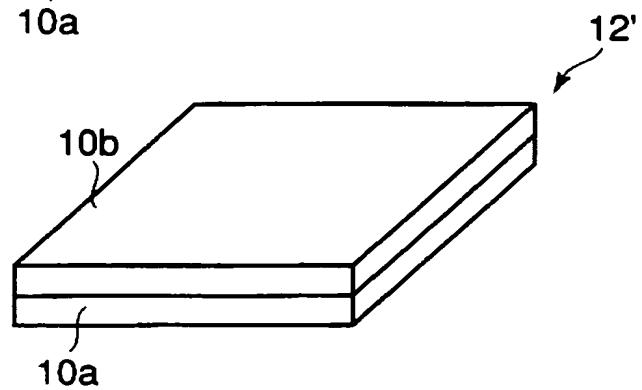
(a)



(b)

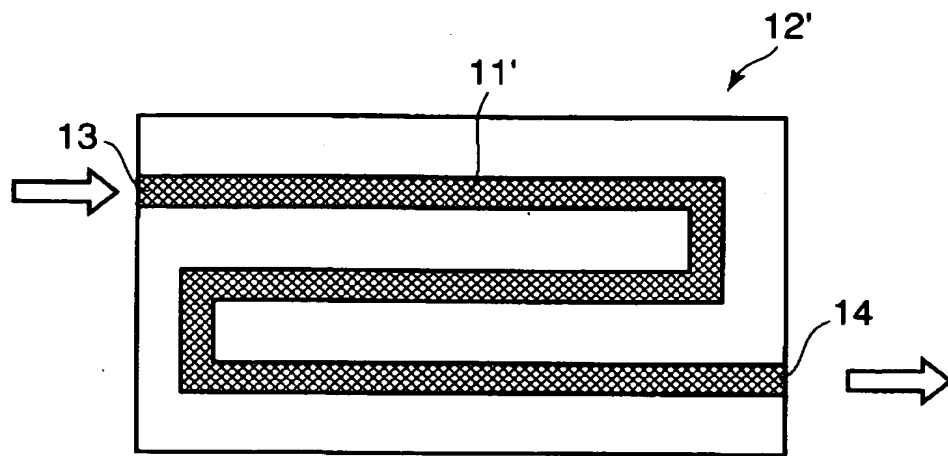


(c)

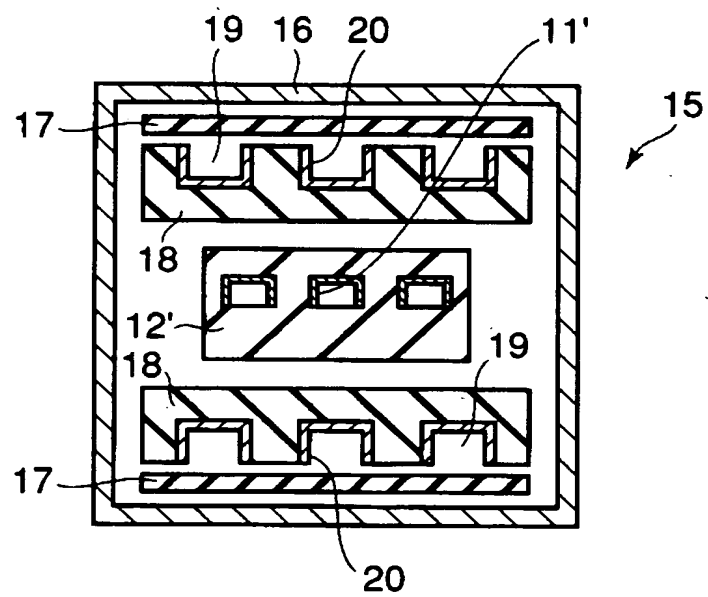


(d)

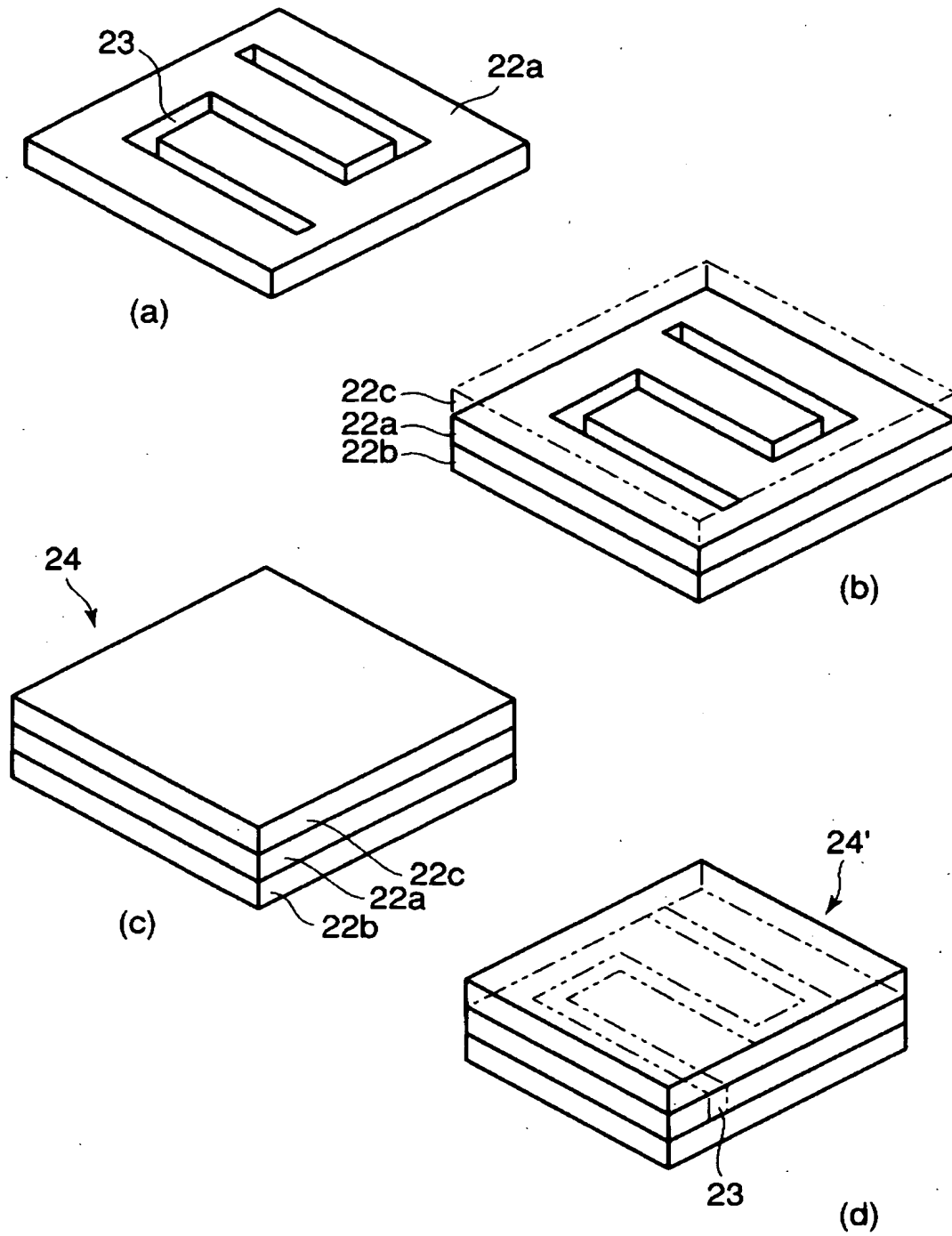
【図 2】



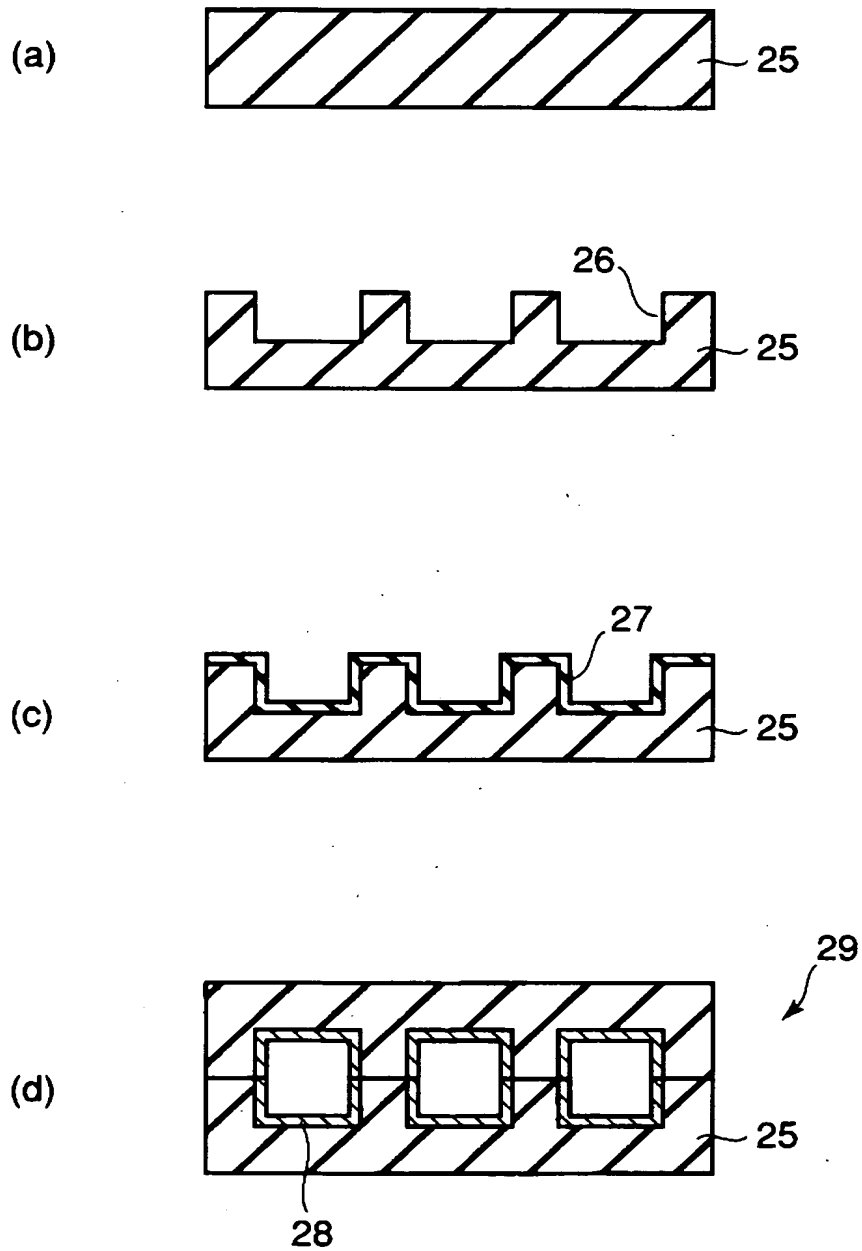
【図 3】



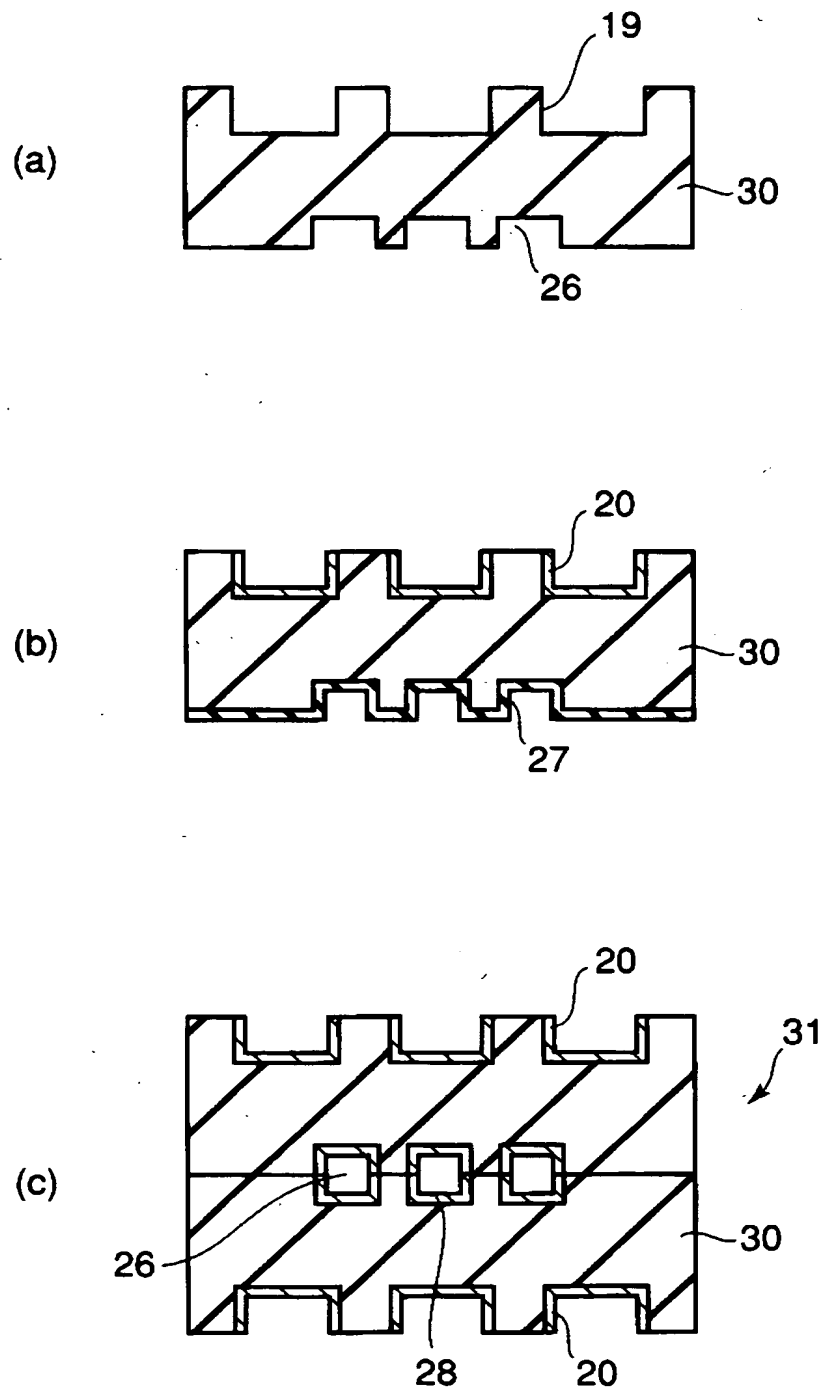
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分に長い寿命を有し、活性度の高い金属／酸化物モノリスを低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】 還元性金属酸化物と難還元性金属酸化物と有機物バインダーとを含有するグリーンシートを2枚用意する工程、カーボンと還元性金属酸化物とバインダーとを含有するカーボンスラリーを準備する工程、一方のグリーンシートの一表面に、前記カーボンスラリーを流路パターン状に塗布して、カーボンスラリー層を形成する工程、前記カーボンスラリー層が形成されたグリーンシートの上に他方のグリーンシートを積層し、圧着・一体化してグリーン体を作製する工程、前記グリーン体を脱バインダーする工程、前記カーボンスラリー層中のカーボンを燃焼させて流路パターンを得る工程、流路パターンが形成されたグリーン体を焼結して焼結体を得る工程、及び前記焼結体を還元雰囲気下で熱処理して、前記流路パターン状に金属粒子を析出させる工程を具備することを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2003-051357

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2001年 7月 2日

住所変更

住 所  
氏 名

東京都港区芝浦一丁目1番1号  
株式会社東芝